

Newly cited refer (Document 8)

JP-A-7-258509

Publication date: October 9, 1995

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-258509

(43) 公開日 平成7年(1995)10月9日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 L 51/04	LLB			
23/26	LDA			
51/00	LKS			

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平6-55833

(22) 出願日 平成6年(1994)3月25日

(71) 出願人 000119977

宇部サイコン株式会社

東京都品川区東品川2丁目3番11号 UB
Eビル

(72) 発明者 藤谷 克彦

山口県宇部市大字沖宇部字沖の山525の14
番地 宇部サイコン株式会社宇部工場内

(72) 発明者 松田 幸一

山口県宇部市大字沖宇部字沖の山525の14
番地 宇部サイコン株式会社宇部工場内

(72) 発明者 赤星 純久

山口県宇部市大字沖宇部字沖の山525の14
番地 宇部サイコン株式会社宇部工場内

(74) 代理人 弁理士 山下 稔平

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【構成】 重合によりゴム質を形成し得る単量体とエポキシ基含有不飽和化合物と共重合可能なその他の単量体とを共重合して得られたエポキシ基変性ゴム状重合体の存在下に、芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体及び共重合可能なその他の単量体からなる群から選ばれたグラフト用単量体をグラフト共重合してなるグラフト共重合体又は該グラフト共重合体に芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体及び共重合可能なその他の単量体からなる共重合体をブレンドしてなる樹脂組成物100重量部に酸変性低分子量ポリオレフィンを用1～10重量部配合してなる、高撓動性に優れた熱可塑性樹脂組成物。

【効果】 本発明の熱可塑性樹脂組成物は、撓動性のみならず衝撃強度などの力学特性や曲げ弾性率などの機械的特性、流動性などの成形加工性にも優れた特性を示し、電子機器部品や自動車部品等に適した成形品を得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重合によりゴム質を形成し得る単量体70～99.9重量%とエポキシ基含有不飽和化合物5.0～0.1重量%と共重合可能なその他の単量体0～25重量%とを共重合して得られたエポキシ基変性ゴム状重合体の存在下に、芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体及び共重合可能なその他の単量体からなる群から選ばれたグラフト用単量体をグラフト共重合してなるグラフト共重合体又は該グラフト共重合体に芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体及び共重合可能なその他の単量体からなる共重合体をブレンドしてなる樹脂組成物100重量部に酸変性低分子量ポリオレフィン1～10重量部配合してなることを特徴とする高撓動性に優れた熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】 前記の重合によりゴム質を形成し得る単量体がブタジエンである請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】 前記の重合によりゴム質を形成し得る単量体がアクリル酸アルキルエステル単量体である請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項4】 前記のグラフト用単量体が芳香族ビニル単量体0～80重量%とシアン化ビニル単量体0～50重量%と共重合可能なその他の単量体0～50重量%との混合物である請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項5】 前記のグラフト用単量体が芳香族ビニル単量体50～80重量%とシアン化ビニル単量体50～20重量%との混合物である請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項6】 前記のブレンドに用いる共重合体が芳香族ビニル単量体0～80重量%とシアン化ビニル単量体0～50重量%と共重合可能なその他の単量体0～50重量%とからなる共重合体である請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項7】 前記のブレンドに用いる共重合体が芳香族ビニル単量体50～80重量%とシアン化ビニル単量体50～20重量%とからなる共重合体である請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子機器部品、自動車部品等の製造に用いるのに最適な撓動特性に優れた樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 ABS樹脂などのゴム強化スチレン系樹脂は耐衝撃性、剛性、成形加工性に優れ、かつ安価な樹脂として、電気器具関係をはじめ、多くの分野で利用されている。

【0003】 しかし、ゴム強化スチレン系樹脂はこれらの優れた特性を持っていながら、反面、その摩擦係数が比較的高く、撓動特性に劣るといった欠点を有してい

る。

【0004】 そこで、ゴム強化スチレン系樹脂の撓動性を改善すべく、種々の方法が提案されている。例えば、特開昭47-12614号公報及び特開昭56-131674号公報には、擦れ合う部分にテフロンコーティングを施したり、テフロンテープを装着する方法及び変性塩化ビニル樹脂とシリコンオイルとからなる塗料を塗布する方法が提案されているが、装着又は塗装といった煩雑な処理工程を必要とする。又、樹脂自身の特性を改善する方法として、特公平04-46985号公報や特公平05-23299号公報には二酸化ケイ素とパラフィン系オイルを配合する方法が、また特公平04-46985号公報にはポリオルガノシロキサンを配合する方法が提案されているが、成形直後においては良好な撓動特性を示すものの、経時変化により効果の持続性に乏しかったり、耐衝撃性や成形時の加工性、転写性に劣り、必ずしも満足出来るものではなかった。

【0005】

【課題を解決するための手段】 発明者らはかかる問題に鑑み、鋭意研究を進めた結果、エポキシ基変性ゴム状重合体をベースとしたゴム強化グラフト共重合体に酸変性低分子量ポリオレフィンを配合することにより、ゴム強化スチレン系樹脂本来の持つ、耐衝撃性、剛性、成形加工性等の優れた特性を損なうことなく、撓動性に優れた特性を示すことを見出し、本発明に到達した。

【0006】 即ち、本発明の高撓動性に優れた熱可塑性樹脂組成物は、重合によりゴム質を形成し得る単量体70～99.9重量%とエポキシ基含有不飽和化合物5.0～0.1重量%と共重合可能なその他の単量体0～25重量%とを共重合して得られたエポキシ基変性ゴム状重合体の存在下に、芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体及び共重合可能なその他の単量体からなる群から選ばれた単量体をグラフト共重合してなるグラフト共重合体又は該グラフト共重合体に芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体及び共重合可能なその他の単量体からなる共重合体をブレンドしてなる樹脂組成物100重量部に酸変性低分子量ポリオレフィンを1～10重量部配合してなることを特徴とする。

【0007】 本発明における、重合によりゴム質を形成し得る単量体としては、従来技術で公知のいかなるものも使用出来、例えば、ブタジエン、イソブレン、ジメチルブタジエン、クロロブレン、シクロペンタジエンなどの共役ジエン単量体、2,5-ノルボルナジエン、1,4-シクロヘキサジエン、4-エチリデンノルボルネンなどの非共役ジエン単量体、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、オクチルアクリレートなどのアクリル酸アルキルエステル単量体、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン、2-ブテンなどのオレフィン単量体などが挙げられるが、特にブタジエン及びブチルアクリ

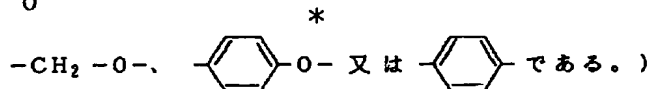
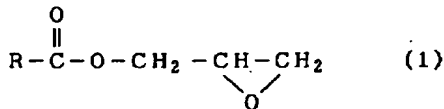
レートが好ましい。またこれらの単量体は単独で用いても2種以上を併用してもかまわない。

【0008】本発明におけるエポキシ基含有不飽和化合物は、分子中にオレフィン及びエチレン系不飽和化合物と共重合し得る不飽和基と、エポキシ基の両方を有する化合物である。その例示として、下記一般式(1)、

(2)又は(3)で表されるような不飽和グリシジルエステル類、不飽和グリシジルーエーテル類、エポキシアルケン類、p-グリシジルスチレン類などの不飽和エポキシ化合物を挙げることができる。

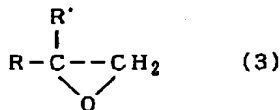
【0009】

【化1】



【0012】

【化4】



(式中、Rはエチレン系不飽和結合を有するC₂₋₁₁の炭化水素基であり、R'は水素原子又はメチル基である。)エポキシ基含有不飽和化合物の具体例としては、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、イタコン酸グリシジルエステル類、ブテンカルボン酸エステル類、アリルグリシジルーエーテル、2-メチルアリルグリシジルーエーテル、スチレン-p-グリシジルーエーテル、3,4-エポキシブテン、3,4-エポキシ-3-メチル-1-ブテン、3,4-エポキシ-1-ペンテン、3,4-エポキシ-3-メチルペンテン、5,6-エポキシ-1-ヘキセン、ビニルシクロヘキセンモノオキシド、p-グリシジルスチレンなどが挙げられ、この中では、グリシジルメタクリレートが好ましい。またこれらの単量体は単独で用いても2種以上を併用してもかまわない。

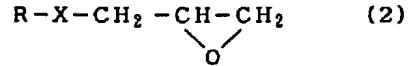
【0013】本発明におけるエポキシ基変性ゴム状重合体を製造するのに用いることができる共重合可能なその他の単量体として、スチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエン、o-エチルスチレン、o, p-ジクロロスチレンなどの芳香族ビニル単量体やアクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル単量体を挙げることができる。またこれらの単量体は単独で用いても2種以上を併用してもかまわない。

【0014】本発明におけるエポキシ基変性ゴム状重合体において、重合によりゴム質を形成し得る単量体成分

* (式中、Rはエチレン系不飽和結合を有するC₂₋₁₁の炭化水素基である。)

【0010】

【化2】



(式中、Rはエチレン系不飽和結合を有するC₂₋₁₁の炭化水素基であり、Xは

10 【0011】

【化3】

20 (例えば、ブタジエン成分及び/又はアクリル酸アルキルエステル単量体成分)が70重量%よりも少ない場合(即ち、エポキシ基含有不飽和化合物成分単独又はエポキシ基含有不飽和化合物成分と共重合可能なその他の単量体成分との合計が30重量%を超える場合)は、ゴム質としての特性が損なわれ、成形品の衝撃強度が低下する。また、エポキシ基含有不飽和化合物成分が0.1重量%よりも少ない場合(即ち、重合によりゴム質を形成し得る単量体成分単独又は重合によりゴム質を形成し得る単量体成分と共重合可能なその他の単量体成分との合計が99.9重量%を超える場合)は、撓動性改善の効果が劣る。エポキシ基含有不飽和化合物が5.0重量%を超える場合は、撓動性改善の効果はあるものの、エポキシ基の影響によりゴムの凝集が起り、成形品の衝撃強度は低下する。エポキシ基含有不飽和化合物成分は好ましくは0.1~3.0重量%である。

【0015】本発明におけるグラフト共重合体を製造するのに用いることのできる芳香族ビニル単量体としては、スチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエン、o-エチルスチレン、o, p-ジクロロスチレンなどが挙げられ、剛性、耐衝撃性等の物性の面からスチレン、α-メチルスチレンが好ましい。またこれらの単量体は単独で用いても2種以上を併用してもかまわない。

【0016】本発明におけるグラフト共重合体を製造するのに用いることのできるシアン化ビニル単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが挙げられる。またこれらの単量体は単独で用いても2種以上を併用してもかまわない。

【0017】本発明におけるグラフト共重合体を製造するのに用いることのできる共重合可能なその他の単量体としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、

ブロビルアクリレート、ブチルアクリレート、アミルアクリレート、ヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ドデシルアクリレート、オクタデシルアクリレート、フェニルアクリレート、ベンジルアクリレートなどのアクリル酸エステル；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレートなどのメタクリル酸エステル；マレイミド、N-メチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-(α -メチルフェニル)マレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドなどの α -又は β -不飽和カルボン酸のイミド化合物；アクリルアミド、メタクリルアミドなどの不飽和カルボン酸アミドなどが挙げられる。またこれらの単量体は単独で用いても2種以上を併用してもかまわない。

【0018】本発明におけるグラフト共重合体を製造する際には、芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体及び共重合可能なその他の単量体からなる群から選ばれた少なくとも1種のグラフト用単量体、好ましくは2種以上のグラフト用単量体を用い、一般的には芳香族ビニル単量体0~80重量%とシアン化ビニル単量体0~50重量%と共重合可能なその他の単量体0~50重量%とを用い、好ましくは芳香族ビニル単量体50~80重量%とシアン化ビニル単量体50~20重量%とを併用する。またこの際のグラフト率〔(ゴム状重合体にグラフトしている単量体成分の総重量/ゴム状重合体の総重量) $\times 100$ 〕は通常のABS系樹脂の範疇で良く、例えば30~150%である。

【0019】また本発明においては、上記のグラフト共重合体を単独で用いても、又は上記のグラフト共重合体に芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体及び共重合可能なその他の単量体からなる共重合体をブレンドして用いても良い。ブレンドして用いる場合には、ブレンド後の樹脂組成物中のゴム成分含量が5~40重量%となるようにブレンドすることが好ましい。

【0020】グラフト共重合体にブレンドする共重合体を製造する際には、芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体及び共重合可能なその他の単量体からなる群から選ばれた2種以上のグラフト用単量体を用い、グラフト共重合体との相溶性を考慮して一般的には芳香族ビニル単量体0~80重量%とシアン化ビニル単量体0~50重量%と共重合可能なその他の単量体0~50重量%とを用い、芳香族ビニル単量体とシアン化ビニル単量体とを用いる場合には芳香族ビニル単量体50~80重量%とシアン化ビニル単量体50~20重量%とを併用す

る。それらの共重合体の具体例としては、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン- α -メチルスチレン-アクリロニトリル三元共重合体、スチレン-アクリロニトリル-メチルメタクリレート三元共重合体、スチレン-アクリロニトリル-N-フェニルマレイミド三元共重合体、スチレン- α -メチルスチレン-アクリロニトリル-N-フェニルマレイミド四元共重合体などが挙げられる。

【0021】本発明の熱可塑性樹脂組成物を構成する酸変性低分子量ポリオレフィン、分子構造中に酸基を含有する低分子量ポリオレフィンであり、熱可塑性樹脂組成物の撓動特性を考慮すると、その重量平均分子量が10000以下であることが好ましく、1000~10000であることが更に好ましい。酸変性低分子量ポリオレフィンとして具体的には次のものを例示することができる。

(i) エチレン、プロピレン、ブテン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1などの α -オレフィンを単独で又は共重合して得た低分子量重合体を酸化してカルボキシル基を導入したもの。この場合、酸化前の重合体が高分子量のものであっても酸化することにより所望する低分子量体とすることができる場合がある。

(ii) 上記 α -オレフィンの単独重合体又は共重合体からなる低分子量ポリオレフィンに対し、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸などの α 、 β -不飽和カルボン酸をグラフトしたもの。

【0022】(iii) 低分子量のエチレン/アクリル酸共重合体、低分子量のエチレン/メタクリル酸共重合体、低分子量のエチレン/無水マレイン酸共重合体などの上記 α -オレフィンと上記 α 、 β -不飽和カルボン酸との低分子量共重合体。

(iv) 上記低分子量ポリオレフィンのスルホン化物、なかでも、酸化ポリエチレンワックス、酸化ポリプロピレンワックス、酸化ポリブテン-1ワックスなどの酸化ポリオレフィンワックス、液状酸化低分子量エチレン/ α -オレフィン共重合体、無水マレイン酸グラフトポリエチレンワックス、無水マレイン酸グラフトポリプロピレンワックスなどの無水マレイン酸グラフトポリオレフィンワックス、無水マレイン酸グラフト液状低分子量エチレン/ α -オレフィン共重合体のスルホン化物が好ましい。

【0023】本発明においては、グラフト共重合体又は該グラフト共重合体に共重合体をブレンドしてなる樹脂組成物100重量部に酸変性低分子量ポリオレフィンを1~10重量部配合する。樹脂組成物100重量部に対して酸変性低分子量ポリオレフィンが1重量%よりも少ない場合には撓動性改善の効果に劣り、10重量%よりも多い場合には成形品の衝撃強度に劣る。

【0024】本発明の熱可塑性樹脂組成物において、グ

ラフト共重合体又はグラフト共重合体と共重合体とをブレンドした樹脂組成物に酸変性低分子量ポリオレフィンを配合する方法については何ら制限はなく、公知の混合及び配合処理装置、例えば一軸及び二軸スクルー押出機、バンバリーミキサー、混合用ロール等を用いて公知の方法に従って行うことができる。

【0025】また、混練に際しては、着色剤、滑剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、難燃剤、無機充填剤（ガラスファイバー、マイカ、タルクなど）などの通常の添加剤を配合してもよい。また、必要に応じて他の熱可塑性樹脂（PC、PA、PBT、PVCなど）を添加してもよい。

【0026】以下に製造例、実施例及び比較例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はそれらによって何ら制限されるものではない。なお以下の記載において「部」は「重量部」、「%」は「重量%」を示す。

【0027】

【製造例、実施例及び比較例】

製造例-1 ゴム状重合体の製造

エポキシ基変性ゴム状重合体A

ブタジエンモノマー100部、脱イオン水85部、オレイン酸カリウム2.5部、グリシジルメタクリレート0.3部、有機スルホン酸ソーダ0.3部、硫酸ナトリウム1.0部、過硫酸カリウム0.3部、ターシャリドデシルメルカプタン0.2部及び水酸化カリウム0.18部を攪拌機の付いた耐圧容器に仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら温度を60℃に上げ、重合を開始した。重合開始後、重合率65%のときに過硫酸カリウム0.1部を溶解した脱イオン水5部を上記耐圧容器に加えて重合温度を65℃に上げ、重合を完結してエポキシ基変性ポリブタジエンラテックスを得た。このエポキシ基変性ポリブタジエンラテックスは、平均粒子径3200Å、固形分52.0%であった。

【0028】エポキシ基変性ゴム状重合体B

ブチルアクリレートモノマー99.7部、グリシジルメタクリレート0.3部、トリアリルイソシアヌレート2.0部、過硫酸カリウム0.5部、ターシャリドデシルメルカプタン0.1部、脱イオン水100部及びオレイン酸カリウム2.5部を反応器に仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら温度を60℃に上げ、重合を開始した。重合開始後、重合率70%のときに温度を80℃まで上げ、そのまま反応完了まで重合を行い、エポキシ基変性ポリブチルアクリレートラテックスを得た。このエポキシ基変性ポリブチルアクリレートラテックスは、平均粒子径2700Å、固形分51.0%であった。

【0029】エポキシ基変性ゴム状重合体C

ブタジエンモノマー95部、グリシジルメタクリレート5部とし、エポキシ基変性ゴム状重合体Aと同様にして重合を行い、エポキシ基変性ポリブタジエンラテックスを得た。このエポキシ基変性ポリブタジエンラテックス

は、平均粒子径3150Å、固形分51.9%であった。

【0030】エポキシ基変性ゴム状重合体D

ブタジエンモノマー90部、グリシジルメタクリレート10部とし、エポキシ基変性ゴム状重合体Aと同様にして重合を行い、エポキシ基変性ポリブタジエンラテックスを得た。このエポキシ基変性ポリブタジエンラテックスは、平均粒子径3300Å、固形分51.8%であった。

10 【0031】エポキシ基変性ゴム状重合体E

ブタジエンモノマー70部、グリシジルメタクリレート30部とし、エポキシ基変性ゴム状重合体Aと同様にして重合を行い、エポキシ基変性ポリブタジエンラテックスを得た。このエポキシ基変性ポリブタジエンラテックスは、平均粒子径3200Å、固形分51.6%であった。

【0032】ポリブタジエンラテックス

グリシジルメタクリレートを入れず、ブタジエンモノマー100部にして、エポキシ基変性ゴム状重合体Aと同様にして重合を行った。得られたポリブタジエンラテックスは、平均粒子径3350Å、固形分40.2%であった。

【0033】製造例-2 グラフト共重合体の製造

エポキシ基変性グラフト共重合体a

製造例-1で得たエポキシ基変性ゴム状重合体A50部、脱イオン水175部、不均化ロジン酸カリウム0.88部、水酸化カリウム0.03部、ピロリン酸ナトリウム0.1部、硫酸第一鉄0.004部及びデキストローズ0.23部を攪拌機付きの反応器に仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら温度を60℃まで上げた。この反応器にアクリロニトリル12.5部、スチレン37.5部、クメンハイドロパーオキサイド0.23部及びα-メチルスチレンダイマー0.3部を混合した溶液を100分間かけて連続的に添加し、重合を行った。その混合溶液の添加終了後、温度を70℃に上昇し、60分間保持して重合を完了した。重合終了後、酸化防止剤を添加し、硫酸にて固形分の析出を行い、洗浄、脱水、乾燥の工程を得て、エポキシ基変性グラフト共重合体aの粉末を得た。

40 【0034】エポキシ基変性グラフト重合体b

製造例-1で得たエポキシ基変性ゴム状重合体B50部、脱イオン水175部、不均化ロジン酸カリウム1.0部、アクリロニトリル16部、スチレン34部、クメンハイドロパーオキサイド0.22部、SUPERLITE-C（三菱瓦斯化学製）0.22部、CL-OH35（帝国化学製）0.017部及び硫酸第一鉄0.003部を攪拌機付きの反応器に仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら温度を60℃まで上げ、140分保持して重合した。重合終了後、酸化防止剤を添加し、硫酸にて固形分の析出を行い、洗浄、脱水、乾燥の工程を得て、エ

ポキシ基変性グラフト共重合体bの粉末を得た。

【0035】エポキシ基変性グラフト共重合体c

製造例-1で得たエポキシ基変性ゴム状重合体A20部、脱イオン水175部、不均化ロジン酸カリウム1.0部、水酸化カリウム0.03部、ピロリン酸ナトリウム0.1部、硫酸第一鉄0.006部及びデキストローズ0.2部を攪拌機付きの反応器に仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら温度を60℃まで上げた。この反応器にアクリロニトリル26部、スチレン54部、クメンハイドロパーオキシド0.15部及びターシャリドデシルメルカブタン0.3部を混合した溶液を100分間かけて連続的に添加し、重合を行った。その混合溶液の添加終了後、温度を70℃に上昇し、60分間保持して重合を完了した。重合終了後、酸化防止剤を添加し、硫酸にて固形分の析出を行い、洗浄、脱水、乾燥の工程を得て、エポキシ基変性グラフト共重合体cの粉末を得た。

【0036】エポキシ基変性グラフト共重合体d
製造例-1で得たエポキシ変性ゴム状重合体Cを用いて、エポキシ変性グラフト共重合体aの製造方法と同様にして重合を行い、重合終了後、酸化防止剤を添加し、硫酸にて固形分の析出を行い、洗浄、脱水、乾燥の工程を得て、エポキシ基変性グラフト共重合体dの粉末を得た。

【0037】エポキシ基変性グラフト共重合体e
製造例-1で得たエポキシ変性ゴム状重合体Dを用いて、エポキシ変性グラフト共重合体aの製造方法と同様にして重合を行い、重合終了後、酸化防止剤を添加し、硫酸にて固形分の析出を行い、洗浄、脱水、乾燥の工程を得て、エポキシ基変性グラフト共重合体eの粉末を得た。

【0038】エポキシ基変性グラフト共重合体f
製造例-1で得たエポキシ変性ゴム状重合体Eを用いて、エポキシ変性グラフト共重合体aの製造方法と同様にして重合を行い、重合終了後、酸化防止剤を添加し、硫酸にて固形分の析出を行い、洗浄、脱水、乾燥の工程を得て、エポキシ基変性グラフト共重合体fの粉末を得た。

【0039】グラフト共重合体

製造例-1で得たポリブタジエンゴムラテックスを用いて、エポキシ変性グラフト共重合体aの製造方法と同様にして重合を行い、重合終了後、酸化防止剤を添加し、硫酸にて固形分の析出を行い、洗浄、脱水、乾燥の工程

を得て、グラフト共重合体fの粉末を得た。

【0040】製造例-3 共重合体の製造

攪拌機を備えたオートクレーブ内を十分に窒素置換した後、アクリロニトリル30部、スチレン70部、脱イオン水120部、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.003部、ベンゾイルパーオキシド0.7部、ターシャリブチルパーオキシベンゾエート0.07部、リン酸カルシウム0.6部及びターシャリドデシルメルカブタン0.2部を仕込み、攪拌しながら内温を80℃まで昇温し、この温度で9時間重合し、次いで2.5時間を要して内温を120℃まで昇温し、この温度で2時間反応させた。得られたスラリーを洗浄し、乾燥して共重合体を得た。

【0041】実施例1~4、比較例1~6

表1に示す配合量(部)の製造例2で得たグラフト共重合体、製造例3で得た共重合体及び酸変性低分子量ポリオレフィン(三井石油化学(株)製 Hi-WAX 2203A、カルボキシル基変性ポリエチレン、MW:2700)をステアリン酸カルシウム0.5部、N,N'-エチレンビスステアリルアミド1.5部と共にバンバリーミキサーにて混練し、260℃にて成形を行った。得られた成形品について以下の条件及び方法で諸特性を試験した。

摺動性: JIS-K7218 A法(リングオンリング方式)に準じて測定、

試験機: オリエンテック(株)製 EFM-iii EM型摩擦試験機、

試験片: 中空円筒試験片(内径20mm、外径25.6mm)、試験片を上下に取り付け、荷重を架けてすり合わせ、その動摩擦係数を測定、

負荷荷重: 1.5Kq、2.0Kq、2.5Kq、3.0Kq、3.5Kq、4.0Kq;

ノッチ付きアイゾット衝撃値(Kq・cm/cm): ASTM D 256に準じて測定(測定温度: 23℃);

曲げ弾性率(Kq/cm²): ASTM D 790に準じて測定(測定温度: 23℃);

流動性(Kq/cm²): 260℃における射出成形時の最小充填圧力(Kq/cm²)にて評価した。

それらの測定結果は、表1に示す通りであった。

【0042】

【表1】

			実 施 例				比 較 例					
			1	2	3	4	1	2	3	4	5	6
組 成	グ リ フ ト 共 重 合 体	エポキシ基変性グラフト共重合体a	30							30	30	
		エポキシ基変性グラフト共重合体b		30								
		エポキシ基変性グラフト共重合体c			100							
		エポキシ基変性グラフト共重合体d				30						
		エポキシ基変性グラフト共重合体e					30					
		エポキシ基変性グラフト共重合体f						30				
		グラフト共重合体							30			30
	共重合体（A/S樹脂）		70	70	0	70	70	70	70	70	70	70
	酸変性低分子量ポリオレフィン		3	3	3	3	3	3	3	20		
評 価 結 果	摺動性 （動摩擦係数）	1.5Kg	0.20	0.22	0.18	0.20	0.20	0.18	0.25	0.18	0.43	0.36
		2.0Kg	0.20	0.22	0.18	0.20	0.20	0.18	0.66	0.18	0.71	0.60
		2.5Kg	0.20	0.23	0.20	0.20	0.20	0.20	摩 擦 係 数 無 限 大	0.18	摩 擦 係 数 無 限 大	摩 擦 係 数 無 限 大
		3.0Kg	0.22	0.23	0.20	0.20	0.22	0.22		0.20		
		3.5Kg	0.28	0.30	0.28	0.28	0.28	0.30		0.25		
		4.0Kg	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能		測定不能		
	アイゾット衝撃値（Kg・cm/cm）		28	25	30	24	12	9	27	10	30	28
	曲げ弾性率（Kg/cm ² ）		24,800	24,000	23,000	24,100	25,000	25,100	24,000	21,500	24,800	25,000
	流動性（Kg/cm ² ）		44	45	43	45	44	44	43	43	47	51

※測定不能 …… 発熱によりサンプルが融解し、測定出来ない。

【0043】表1のデータから明らかなように、本発明の熱可塑性樹脂組成物（実施例1～3）から得られた成形品は、衝撃強度などの力学特性や曲げ弾性率などの機械的特性、流動性などの成形加工性に優れるとともに、摺動性にも非常に優れた特性を示した。これに対し、ゴム状重合体中にエポキシ基含有化合物が5.0部よりも多い場合（比較例1及び2）は衝撃強度に劣り、ゴム状重合体中にエポキシ基含有化合物を共重合していない場合（比較例3）には、摺動性に劣った。また、酸変性低分子量ポリオレフィンの添加量が10部を超えた場合

（比較例4）も衝撃強度に劣り、酸変性低分子量ポリオレフィンを添加しない場合（比較例5及び6）には摺動性に劣った。

【0044】

【発明の効果】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、摺動性のみならず衝撃強度などの力学特性や曲げ弾性率などの機械的特性、流動性などの成形加工性にも優れた特性を示し、電子機器部品や自動車部品等に適した成形品を得ることができる。

This Page Blank (uspto)